

농축수산 폐기물(굴껍질 및 달걀껍질)을 이용한 비소 오염토양의 안정화 효율 평가 Evaluation of the Feasibility of Oyster-Shell and Eggshell Wastes for Stabilization of Arsenic-Contaminated Soil

임정은 · 문덕현* · 김동진** · 권오경*** · 양재의 · 옥용식†

Jung-Eun Lim · Deok Hyun Moon* · Dongjin Kim** · Oh-Kyung Kwon*** · Jae E Yang · Yong Sik Ok†

강원대학교 자원생물환경학과 · *조선대학교 환경공학과 · **환경부 · ***국립농업과학원 유해물질과

Department of Biological Environment, Kangwon National University

**Department of Environmental Engineering, Chosun University, **Ministry of Environment*

****Hazardous Substances Division, National Academy of Agricultural Science*

(2009년 8월 19일 접수, 2009년 11월 12일 채택)

ABSTRACT : The objective of this research was to evaluate the feasibility of using oyster-shell and eggshell wastes for the stabilization of arsenic-contaminated soil. Artificial As(V) contaminated soil was mixed with 0~5% oyster-shell and eggshell wastes and each sample was incubated for 30 days in a controlled environment. The efficiency of each treatment was evaluated using various single extractants (1 N HCl, 0.1 N NaOH and 0.5 N H₂SO₄). The concentration of As(V) was reduced by 10% upon a 5% oyster-shell or eggshell waste treatments based on the Korea Standard Test method (1 N HCl extraction). Analogous trends were observed in the 0.1 N NaOH or 0.5 N H₂SO₄ extractions. In addition, the oyster-shell and eggshell waste treatments increased the pH of each soil from 6.54 (Control) to 7.62~7.94. The exchangeable Ca in each soil also sharply increased from 6.87 cmol₍₊₎/kg (Control) to 12.77~20.18 cmol₍₊₎/kg. Further research is needed to increase the effectiveness of the oyster-shell and eggshell waste for the stabilization of As(V) in the contaminated soil.

Key words : Arsenic, Contaminated soil, Stabilization, Oyster-shell, Eggshell, Calcium carbonate

요약 : 본 연구는 오염토양 정화 및 폐자원의 재활용 측면에서 굴껍질 및 달걀껍질을 활용한 비소 오염토양 안정화 기술의 적용 가능성을 평가하고자 수행되었다. 안정화 효율을 평가하고자 5가비소로 오염된 토양에 굴껍질과 달걀껍질을 0%(무처리구)~5% 수준으로 처리한 후 30일간 항온배양 하였으며 이후 1 N HCl, 0.1 N NaOH, 0.5 N H₂SO₄의 추출제를 이용하여 토양 중 비소를 추출하였다. 1 N HCl 추출결과 무처리구의 비소 함량은 29.43 mg/kg였고 굴껍질 5% 및 달걀껍질 5% 처리구에서 각각 26.26 mg/kg와 26.74 mg/kg로 나타나 평균 10% 정도로 감소효과를 나타내었다. 이외 0.1 N NaOH 및 0.5 N H₂SO₄ 추출결과에서도 비소의 농도는 소폭 감소하였다. 한편 굴껍질 및 달걀껍질 처리 토양의 pH는 7.62~7.94로 무처리구(pH 6.54)에 비해 pH 1 이상 증가하였고, 토양 내 치환성 칼슘의 함량은 12.77~20.18 cmol₍₊₎/kg로 무처리구(6.87 cmol₍₊₎/kg)보다 약 2배 이상 증가하는 것으로 나타나 굴껍질과 달걀껍질은 토양 비옥도 개선에 효과가 있는 것으로 판단되었다. 이상의 결과를 종합해보면 굴껍질과 달걀껍질의 직접적 사용은 토양의 비옥도 향상에는 효과가 있는 것으로 판단되나 토양 내 비소의 안정화에 적용하기에는 다소 부적합한 것으로 판단되며 향후 효율성 향상을 위하여 소성과 같은 적절한 가공 공정이 필요한 것으로 판단되었다.

주제어 : 비소, 오염토양, 안정화, 굴껍질, 달걀껍질, 탄산칼슘

1. 서론

비소는 주기율표상 제15족 질소족(nitrogen group)에 해당하는 원소이며 지표와 해수의 구성요소 중 각각 20번째 및 14번째로 널리 분포한다.¹⁾ 환경 중에서 무기비소는 비산염(arsenate; As(V))과 아비산염(arsenite; As(III))이

주를 이루며 유기비소로는 monomethylarsonic acid(MMAA)와 dimethylarsonic acid(DMAA)가 주로 존재하는 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 일반적으로 폐광 등에서 발생하는 무기비소는 유기비소에 비해 상대적으로 독성이 강해 폐암을 비롯한 각종 질병을 유발하게 되며 5가에 비해서는 환원 상태인 3가 형태가 독성 및 이동성이 높은 것으로

† Corresponding author : E-mail : soilok@kangwon.ac.kr Tel : 033-250-6443 Fax : 033-241-6640

보고되고 있다.^{4~7)}

최근 들어 비소로 인한 환경오염이 미국, 유럽, 남미, 중국 및 동남아시아 등 전지구적으로 광범위하게 확산되고 있으며 이로 인한 인류 및 생태계의 피해 또한 심각한 것으로 보고되고 있다.^{1,8)} 일례로 방글라데시에서는 약 3,500만명이 그리고 인도 서벵골 지방의 경우에는 약 600만명 이상이 비소 오염 지하수를 음용하고 있으며 서벵골 지방의 경우 약 20만명 이상이 비소 중독 증상을 나타낸 것으로 보고되었다. 이외에 방글라데시의 경우에도 알려지지 않았지만 서벵골 지역 비소 중독자의 수를 상회할 것으로 추정되고 있다.⁹⁾ 비소는 피부암과 같은 각종 질병의 원인이 되며 구강을 통한 직접섭취, 피부흡수 그리고 토양으로부터 농작물로의 전이 등을 통해 인체에 노출될 수 있으므로 비소오염에 대한 대책의 마련이 시급히 요구된다.¹⁰⁾

국내의 토양환경 중 비소오염은 풍화과정에 의한 자연적 오염과 함께 광산활동 또는 농업활동(비소가 포함된 농약과 비료의 연용 등)으로 인한 인위적 오염으로 구분할 수 있으며,¹¹⁾ 최근에는 CCA(Chromated Copper Arsenate)를 포함한 목재방부제의 사용으로 인한 토양의 비소오염 등이 보고되고 있다.¹²⁾ 그러나 국내의 경우 대부분의 비소오염은 폐금속 광산 인근에서 발생하는 것으로 보고되고 있어 비소오염 농경지에 대한 복원 대책의 마련이 시급한 실정이다.¹¹⁾

토양 중 비소오염을 정화하기 위한 연구로는 토양세척,^{13~15)} 식물정화,^{16~19)} 석회(lime) 등 개량제를 이용한 방법^{15,20,21)} 등이 보고된 바 있다. 그러나 기존 물리화학적 정화방법은 비용이 많이 소모되고 대부분 처리공정이 복잡하거나 토목공학적인 관점에서 토양정화를 시행함으로써 토양 중 오염물질의 농도 저감에만 주력하여 정화 후 토양 자체가 지닌 고유 물리적, 화학적, 생물학적 기능이 상실되고 이에 따라 식물생장과 미생물 생태에 악영향을 미칠 수 있다.^{22~24)} 따라서 기존 정화방법에 비해 상대적으로 저비용이 소요되며 현장 적용이 용이한 정화방법으로써 안정화제를 이용한 중금속 오염토양의 정화기술이 하나의 대안으로 제시되고 있다.^{25,26)} 현재까지 오염토양에서 비소를 안정화하기 위한 방법으로는 시멘트 생산과정에서 발생하는 Cement Kiln Dust를 이용한 비소 고정화 방법²⁷⁾과 알루미늄 생산과정에서 발생하는 Red Mud를 이용한 비소 안정화 방법²⁸⁾ 등이 시도되어 왔다.

이와 함께 최근 국내에서도 다양한 농축수산 폐기물을 이용해 중금속 오염토양을 안정화하는 방법이 보고되고 있다.^{25,26)} 농축수산 폐기물을 이용한 안정화 방법은 비용 및 재활용 측면에서 그 활용가치가 매우 높으며 산업부산물을

마찬가지로 풍부한 양을 확보할 수 있어 국내 적용성이 매우 높을 것으로 판단된다.²⁹⁾ 또한 농축수산 폐기물은 공급처가 자연계이므로 산업부산물을 개량제로 적용했을 때에 비해 2차오염의 소지가 없는 환경친화적 기술이라는 장점을 갖는다.

농축수산 폐기물인 굴껍질과 달걀껍질은 생활 주변에서 널리 발생하는 부산물로 대부분의 물질이 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어져 있다.^{30,31)} 그러나 국내의 경우 굴껍질은 재활용되는 양을 제외하고 연간 약 100,000톤이 해안에 야적되거나 버려지고 있다.³²⁾ 한편 달걀껍질의 경우 2006년 기준 우리나라 달걀소비량은 540,542톤으로 이 중 달걀껍질은 달걀구성성분의 약 10~12%로 약 50,000톤이 발생되고 있으며 대부분 특별한 재활용 과정 없이 폐기되고 있는 실정이다.^{33,34)}

특히 굴껍질의 경우에는 일부 연구에서 산성토양의 중화,³⁵⁾ 폐수 중의 중금속 흡착^{36,37)} 등에 적용된 사례가 있으나 현재까지 비소 오염토양에 대한 적용사례는 없는 것으로 조사되었다. 또한 달걀껍질의 경우 일부 보고된 연구는 중금속으로 오염된 폐수 처리에 관한 것으로 토양에 대한 적용사례는 전무한 것으로 판단되었다.^{38~42)}

이에 본 연구에서는 오염토양 정화 및 폐자원의 재활용 측면에서 굴껍질 및 달걀껍질을 활용한 비소 오염토양 안정화 기술의 적용 가능성을 평가하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 굴껍질 및 달걀껍질 분말

굴껍질은 경상남도 하동군에 위치한 굴 양식장 인근 야적장에서 수집하였고 달걀껍질은 강원도 춘천시에 위치한 대형 식당에서 폐기되는 것을 수거하여 실험에 이용하였다. 수집한 굴껍질 및 달걀껍질에 포함된 방해물질을 제거하기 위해 굴껍질의 경우 3회 그리고 달걀껍질의 경우 5회 세척하였으며 이후 증류수에 담근 후 95℃에서 5시간 동안 가열하여 염(salt) 등 각종 불순물을 제거하였다.^{31,43)} 세척을 완료한 소재는 105℃에서 72시간 동안 건조 후 파쇄기 및 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 조제된 굴껍질 및 달걀껍질 분말은 입도 분석(Malvern Instruments Mastersizer 2000, UK), XRD(PANalytical X'pert-pro MPD, Netherlands), XRF(Shimadzu XRF-1700, Japan) 및 SEM-EDS(Hitachi S-4300, Japan)를 이용하여 물리화학적 특성 및 표면 특성을 분석하였다.

2.2. 비소 오염토양

공시 토양은 충청남도 서산시에 위치한 농경지(토성: 양토)에서 채취하였으며 토양 및 식물체 분석법⁴⁴⁾에 준하여 토양의 물리화학적 특성을 분석하였다. 분석결과는 한국토양정보 시스템 시비처방프로그램⁴⁵⁾에 적용하였다. 시비처방프로그램은 시군 농업기술센터에서 지번별로 토양시료를 채취·분석한 토양검정정보를 이용하여 농경지 작물별로 필요한 비료량을 추천하는 프로그램이며 분석결과와 입력 시 토양의 비옥도를 평가할 수 있다.⁴⁵⁾ 본 연구에서도 비옥도 평가를 위해 분석결과를 적용한 결과 일부 유기물(38.69 g/kg) 및 마그네슘(3.14 cmol(+)/kg) 함량이 적정치(유기물: 25-30 g/kg, 마그네슘: 1.5-2.0 cmol(+)/kg)를 다소 상회하였고 유효인산(18.92 mg/kg) 함량이 적정치(80-120 mg/kg)에 비해 다소 낮게 나타났으나 전반적으로 적절한 양분 함량 범위를 나타내었다.

비소 오염토양의 제조는 Ok 등⁴⁶⁾의 방법에 준하여 실시하였다. 무기 비소로는 5가인 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma)를 사용하여 1,000 ppm의 표준용액을 조제한 후 2 mm 체를 통과한 토양 2 kg에 200 mg의 비소가 토양에 투입되도록 100 ml을 Pipette을 이용하여 균일하게 살포한 후 건조하고 플라스틱 막대를 이용하여 혼합하였으며 동일한 과정을 2회 반복하였다. 비소 오염토양에 대한 분석은 토양을 건조시킨 후 Aqua regia로 추출하였으며 비소 총 함량을 분석한 결과 119.82 ± 5.34 mg/kg 수준으로 존재하는 것을 확인하였다.⁴⁷⁾

2.3. 안정화 효율 평가

비소 오염토양에 굴껍질 및 달걀껍질 분말을 각각 0%(무처리구), 1% 및 5% 수준으로 처리하였으며 대조구로는 동일 비율의 CaCO_3 를 토양에 처리하였다. 이후 플라스틱 소재의 막대를 이용하여 비소오염 토양과 처리제를 균일하게 혼합한 후 7일 간격으로 증류수를 첨가하면서 일정 수분함량을 유지하여 항온에서 1개월간 배양하였다. 시험 전후 토양시료는 토양 및 식물체 분석법⁴⁴⁾에 준하여 토양의 pH, EC, 유기물 함량, 치환성 양이온 함량을 분석하였다. 안정화 효율 평가를 위하여 다양한 종류의 추출제(0.1 N NaOH, 0.5 N H_2SO_4 , 1 N HCl)로 토양 내 유효 비소를 추출한 후 기기분석을 통해 무처

리구와 굴껍질 및 달걀껍질 처리구 간의 비소농도를 비교하였다. 기기분석 시 추출한 비소는 KI와 L-ascorbic acid를 사용하여 3가비소(As(III)) 화합물로 모두 환원한 뒤 수소화물발생장치(FIAS, Perkin Elmer, USA)로 도입하여 염산의 존재 하에서 NaBH_4 를 사용하여 비소의 수소화물(AsH_3)을 발생시킨 후 유도결합 플라즈마 발광 광도계(ICP-OES, XL-3100, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 비소 함량을 분석하였다.^{48,49)}

2.4. 비소 추출

비소의 추출은 0.1 N NaOH, 0.5 N H_2SO_4 , 1 N HCl을 사용하였으며 각각의 방법은 다음과 같다. Fe-As components의 추출을 위해 오염토양 2 g을 원심분리관에 취하고 0.1 N NaOH 40 mL을 가한 후 18시간 교반하였다. 이후 Na에 의한 토양 입자의 분산을 방지하기 위하여 원심분리를 실시하고 0.45 μm membrane 여과지로 감압 여과하였다.⁴⁹⁾ 여과액은 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. Ca-As components의 추출을 위해 오염토양 2 g을 원심분리관에 취하고 0.5 N H_2SO_4 40 mL을 가한 후 18 시간 교반하였다. 이후의 과정은 0.1 N NaOH 추출방법과 동일하다.⁴⁹⁾ 국내의 비소에 대한 토양오염공정시험법인 1 N HCl 추출은 토양 10 g에 1 N HCl 50 mL를 가하고 30°C 100 rpm에서 30분간 교반한 후 Whatman No. 42 여과지로 거른 후 여과액을 유도결합 플라즈마 ICP-OES로 분석하여 토양오염의 기준치 이하로 비소가 감소하는 지를 알아보았다.⁴⁸⁾ 이상의 추출법에 대한 세부적인 실험조건 및 방법을 Table 1에 제시하였다.

2.5. 통계처리

CaCO_3 , 굴껍질 및 달걀껍질 적용 후 비소저감의 효율성을 살펴보기 위하여 SAS(Ver. 9. 1)을 이용한 ANOVA 검정을 실시하였다.⁵⁰⁾ ANOVA 검정은 각 처리구 내에서 투입량별(0%, 1%, 5%) 3반복 시료에 대한 비소 농도의 평균값을 산출하고 투입량간의 유의성($P < 0.05$)을 검정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1. Description of single extraction procedures used in the experiment

Extractants	Target species	Soil:Extractant	Temperature	Shaking Time	References
0.1N NaOH	Fe-components	1:20	Room temp.	18 h	Johnston and Barnard ⁴⁹⁾
0.5N H_2SO_4	Ca-components	1:20	Room temp.	18 h	Johnston and Barnard ⁴⁹⁾
1N HCl	Acid soluble form	1:5	30°C	30 min	MOE ⁴⁸⁾

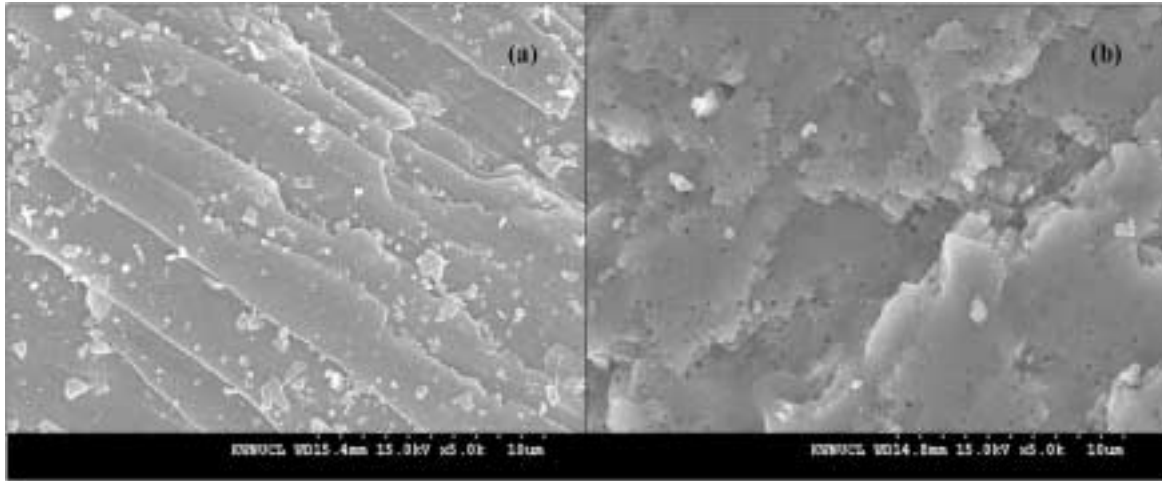


Fig. 1. The SEM image of oyster-shell (a) and eggshell (b) wastes used in the experiment.

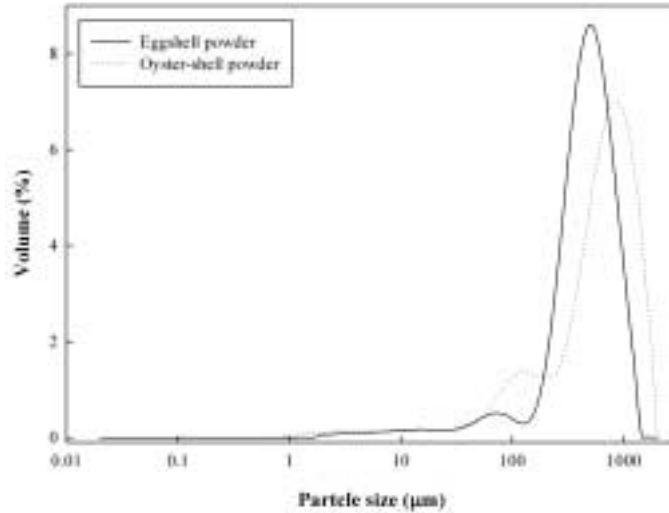


Fig. 2. Particle size distribution of oyster-shell and eggshell wastes used in the experiment.

3.1. 굴껍질 및 달걀껍질 분말의 특성

굴껍질 및 달걀껍질 분말의 광물학적 특성을 평가하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 실시한 결과 굴껍질 및 달걀껍질 모두 $2\theta = 29.5$ 부근에서 주 Peak가 형성되었다. 그 외 $2\theta = 23.0, 35.9, 39.4, 43.1, 47.5, 48.5$ 등에서 일부 Peak가 나타났으며 이상의 결과로부터 굴껍질 및 달걀껍질은 모두 CaCO_3 를 주성분으로 하는 방해석(calcite)임을 확인할 수 있었다. 이와 유사하게 박과 이⁴³⁾는 굴 패각의 XRD 분석을 실시하여 $2\theta = 29.39$ 부근에서 주 peak를 확인하였고 $2\theta = 23.05, 35.96, 39.40, 43.15, 47.50, 48.50, 57.39$ 에서 잔여 peak를 확인한 후 JCPDS file로 검색하여 굴 패각이 CaCO_3 형태임을 보고한 바 있다. 또한 강과 김⁵¹⁾은 XRD 분

석을 통해 순수성분의 CaCO_3 에 대한 X선 회절 스펙트럼 중 $2\theta = 29.4$ 에서 주 peak를 얻은 바 있으며 $2\theta = 23.0, 39.4, 43.1, 48.51$ 에서 잔여 peak를 확인한 바 있어 본 연구결과와 일치하는 경향을 보고하였다.

X선 형광분석(XRF)을 이용한 굴껍질 및 달걀껍질 분말의 전원소분석 결과 달걀껍질의 CaCO_3 함량이 다소 높았지만 두 소재 모두 90% 이상의 CaCO_3 를 함유하고 있어 XRD 분석 결과를 잘 반영하고 있었다. 최근 굴껍질에 대한 Yoon 등³⁰⁾의 연구결과에서도 CaCO_3 함량이 약 96%로 나타나 본 연구결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 기타 원소의 함량은 두 물질 간에 다소 차이는 있었지만 마그네슘 및 인 등이 함유되어 있으므로 농경지에 투입 시 중금속 안정화 효과와 함께 식물양분 공급 측면에서도 기여할 수 있을 것으로 기

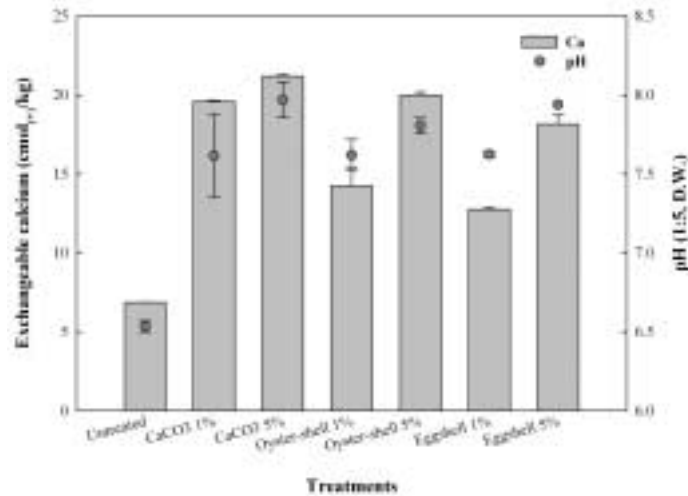


Fig. 3. Exchangeable Ca and pH of arsenic-contaminated soils by oyster-shell and eggshell wastes treatments.

대된다(data not shown).

Fig. 1은 SEM을 이용한 굴껍질 및 달걀껍질의 표면특성 분석결과로 굴껍질은 달걀껍질에 비해 표면이 매우 거친 판상형의 구조로 되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면 달걀껍질의 표면에는 매우 많은 공간(pore)이 존재함을 확인하였다. 이와 유사하게 이 등³¹⁾도 달걀껍질이 다공질(porous)의 특성을 지님을 보고한 바 있다. 한편 굴껍질 및 달걀껍질의 EDS 분석결과 두 소재 모두 Ca, O, C로 구성된 것으로 나타났다. Wu 등⁵²⁾의 연구에서도 CaCO₃(Calcite)의 EDS 분석결과 Ca, O, C가 주 구성성분임을 언급한 바 있으며 앞서 언급한 XRD 및 XRF 결과와 종합할 때 굴껍질 및 달걀껍질은 매우 순수한 CaCO₃로 구성된 것으로 판단되었다(data not shown).

한편 안정화 평가에 사용된 굴껍질 및 달걀껍질 분말의 입도분포분석 결과 두 소재 모두 대부분이 1 mm 이하의 입자로 존재하는 것으로 확인되었다(Fig. 2).

3.2. 굴껍질 및 달걀껍질 처리 후 토양의 화학성 변화

굴껍질 및 달걀껍질 분말을 토양에 투입한 결과 토양의 화학적 특성은 무처리구의 pH 6.54에 비해 pH 7.62~7.94로 pH 1 이상 증가하였으며 EC의 경우에도 0.27 dS/m에서 0.33~0.56 dS/m로 증가함을 확인할 수 있었다(data not shown). 토양 유기물 함량의 경우 무처리구가 36.14 g/kg에서 굴껍질 및 달걀껍질 분말 처리 시 36.15~38.03 g/kg로 소폭 상승하였다. 이는 굴껍질과 달걀껍질의 준비과정에서 완전한 세척에도 불구하고 잔존하는 유기물의 영향인 것으로 판단된다. 특히 토양 내 치환성 칼슘 함량의 경우 6.87 cmol(+)/kg에서 12.77~20.18 cmol(+)/kg로 급격히 증가하여 두 소재는 토양의 중금속 안정화 효과 외에도 pH 개선과

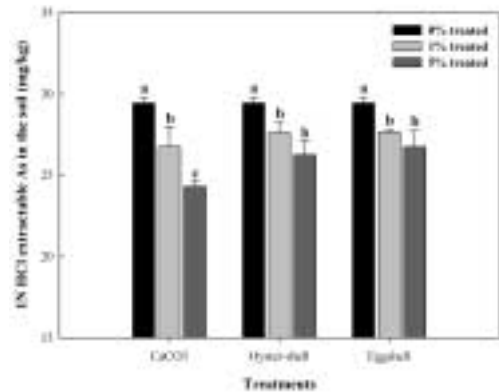


Fig. 4. Concentrations of As in the contaminated soil after 1 N HCl extraction. The same letter within each amendment are not significantly different at the 5% level by ANOVA test.

칼슘함량의 증가와 같은 토양 비옥도의 개선 효과가 있을 것으로 판단할 수 있었다(Fig. 3). 이와 유사하게 이 등⁵³⁾도 굴폐쇄석 비료 시용에 따른 토양의 이화학적 특성을 관찰한 결과 굴 폐쇄석 처리 후 토양의 pH와 치환성 칼슘의 함량이 상승함을 보고한 바 있다. 또한 허 등³²⁾의 연구에서도 굴껍질의 토양 처리 후 치환성 칼슘 및 pH의 증가가 있음을 보고한 바 있다. 이외에 신 등³⁵⁾도 굴폐각을 토양개량제로서 적용한 결과 굴껍질의 처리가 토양 내 pH를 상승시키고 칼슘 등의 무기성분의 함량을 증가시켜 석회질비료로 대용할 수 있음을 언급한 바 있다. 한편 이 등⁵⁴⁾은 굴폐각의 시용 후 벼 수량의 증감을 평가한 결과 굴폐각의 처리가 토양의 pH를 상승시킴은 물론 벼 수량의 증대에도 효과가 있음을 보고한 바 있다. 한편 달걀껍질의 경우에는 일부 수처리 부문에서 연구가 되었으나 토양에는 처리한 연구사례는 전무한 것으로 비추어 볼 때

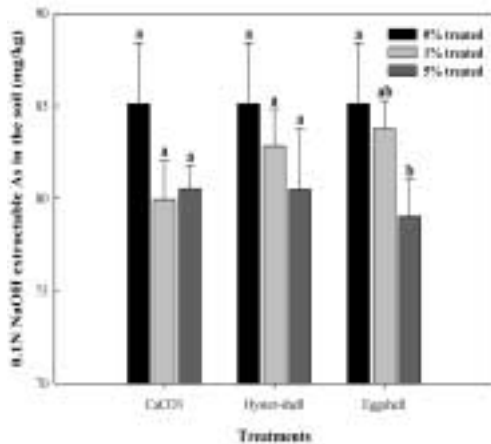


Fig. 5. Concentrations of As in the contaminated soil after 0.1 N NaOH extraction. The same letter within each amendment are not significantly different at the 5% level by ANOVA test.

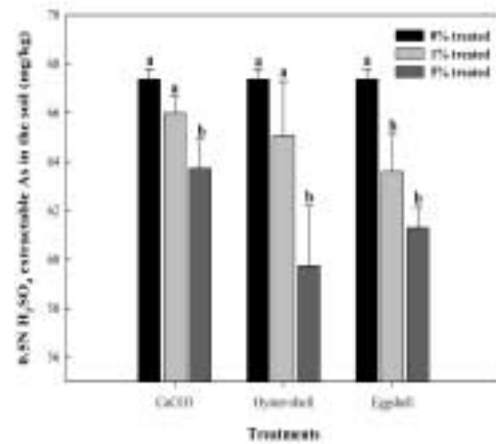


Fig. 6. Concentrations of As in the contaminated soil after 0.5 N H₂SO₄ extraction. The same letter within each amendment are not significantly different at the 5% level by ANOVA test.

폐자원의 재활용 측면에서 토양에 적용함에 있어 다양한 이점을 가질 수 있을 것으로 판단되며 향후 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

3.3. 안정화 효율 평가

향온배양실험을 통해 굴껍질 및 달걀껍질 분말의 비소 안정화 효과를 평가하고자 배양 1개월 후 토양에 대해 1N HCl(토양오염공정시험방법), 0.1 N NaOH, 0.5 N H₂SO₄를 각각 사용하여 잔류 비소 함량을 측정된 결과는 다음의 Fig. 4~6과 같다.

토양오염공정시험방법인 1 N HCl 추출결과 비소의 농도는 무처리구에서 평균 29.43 mg/kg으로 나타나 토양오염 대책기준(가 지역)인 15 mg/kg의 2배 가까이 오염된 것으로 판단되었다. 여기에 굴껍질 및 달걀껍질을 각각 토양 무게 대비 1~5%로 처리하였을 때 1% 처리구와 5% 처리구 모두 통계적으로 유의성 있는 저감 효과를 나타내었다(Fig. 4). 그러나 굴껍질 5% 처리구의 비소 농도는 26.26 mg/kg로 무처리구 대비 10.8% 감소하였고 달걀껍질 5% 처리구의 비소 농도 또한 26.74 mg/kg로 무처리구 대비 9.2%만 감소해 굴껍질과 달걀껍질 5% 처리는 1N HCl 용출 비소 농도를 평균 10% 정도 감소 시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 Moon 등²¹⁾은 석회(lime)를 5가 비소(Na₂HAsO₄ · 7H₂O) 오염토양의 안정화에 사용한 결과 Ca/As의 비율을 적절히 조절하여 NaCaAsO₄ · 7.5H₂O가 형성되었고 그 결과 비소의 용출 농도가 현저히 감소됨을 보고한 바 있어 본 실험결과 또한 이에 기인한 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 처리 30일 후의 비소 농도를 0.1 N NaOH로 추출하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 0.1 N NaOH는 Fe-As components의 비소를 추출하는 경우에 사용하는 추출시약으로 알려져 있다.^{49,55)} 추출결과 통계적으로는 달걀껍질 분말 5% 처리에서 통계적으로 유의성 있는 감소 효과가 나타났으나 수치상으로는 무처리구의 농도인 85.12 mg/kg와 비교할 때 1.6~7.2%의 농도 감소 효과만이 있는 것으로 계산되었다. Hartley 등⁵⁶⁾은 비소오염토양에 철과 석회를 함께 처리하여 검출되는 비소의 농도 감소를 보고한 바 있으며 FeAsO₄ · 7H₂O(amorphous iron arsenate)와 같은 Fe-As 화합물을 형성에서 기인한 결과로 보고한 바 있다. 본 연구결과도 토양이 5가 비소(Na₂HAsO₄ · 7H₂O)로 오염된 후 토양 내 흔히 존재하는 철(Fe)과 Fe-As 화합물을 형성하면서 이동성 감소와 함께 안정화된 것으로 판단된다.⁵⁶⁾

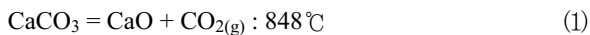
Fig. 6은 처리 30일 후의 비소 농도를 0.5 N H₂SO₄로 추출하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 0.5 N H₂SO₄는 Ca-As components의 비소를 추출하는 경우 사용하는 추출시약으로 산(acid)에 의한 추출을 할 수 있다.⁴⁹⁾ 각 소재를 1% 처리한 경우에는 달걀껍질 처리에서 유의성 있는 감소효과를 나타냈으며 무처리구(67.37 mg/kg)와 비교하여 5.6% 감소효과가 나타났다. 또한 각 소재를 5% 처리한 경우에는 굴껍질 및 달걀껍질 분말 모두 유의성 있는 감소효과를 나타냈고 무처리구 대비 각각 11.3%와 9.0%가 감소하는 것으로 계산되었다. 그러나 앞서 나타낸 1 N HCl과 0.1 N NaOH의 추출과 마찬가지로 0.5 N H₂SO₄를 사용한 토양 내 비소 추출 결과에서도 주목할만한 수준의 효과를 나타내지는 않았다. 3종의 추출제를 사용한 결과 굴껍질

과 달걀껍질 1% 처리 시 토양 내 비소는 무처리구 대비 1.6%~6.2% 감소하였으며 이는 비소오염토양에 석회(lime)를 1% w/w로 처리하였을 때에 무처리구 대비 8%가 감소함을 보고한 Hartley 등⁵⁶⁾의 결과와 유사한 것으로 판단된다. Hartley 등⁵⁶⁾은 용출되는 비소의 감소가 석회처리로 인한 비소와 칼슘의 결합 때문인 것으로 보고한 바 있다. 그러나 본 연구 결과를 바탕으로 할 때에 굴껍질과 달걀껍질 분말의 처리 수준인 5% 범위에서는 토양 내 용출이 가능한 비소의 농도를 획기적으로 감소시키기는 어려울 것으로 판단된다.

3.4. 개선 방안

생석회인 CaO는 고형화/안정화에 많이 사용되며 물과 섞일 때에 발열반응을 통해 소석회(Ca(OH)₂)를 생성하는 것으로 알려져 있다.⁵⁷⁾ 일부 선행연구들에서는 CaO를 이용하여 비소로 오염된 토양을 안정화하는 방법들을 소개한 바 있으며 이 때 토양 내 pH가 pH 12~13까지 크게 상승하여 3가 비소인 HAsO₃²⁻는 CaHAsO₃로 침전되고 5가 비소의 경우에는 Ca₃(AsO₄)₂를 형성함으로써 토양 내 비소의 이동성을 감소시키는 것으로 보고된 바 있다.²¹⁾ 이외에도 이 등¹⁵⁾은 비소 오염 농경지에 1~5%의 석회를 첨가하여 안정화 실험을 수행한 결과 토양 비소의 용출량이 현저히 감소함을 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 굴껍질 및 달걀껍질 분말은 CaCO₃가 주성분으로 소석회 등에 비해 토양 pH의 상승효과가 낮은 단점이 있었기 때문에 그 효과가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 향후 소성(calcination) 등의 방법을 이용하여 이를 보완한다면 앞선 연구결과와 마찬가지로 우수한 안정화제가 될 수 있을 것으로 예상된다.⁵³⁾

일반적으로 공업분야에서는 CaCO₃를 고온(약 850℃)으로 가열하여 CaO를 확보하는데 이를 소성이라고 한다. 이에 대한 화학 반응식은 다음의 식 (1)과 같다.⁵⁸⁾



즉, CaCO₃가 주성분인 굴껍질 및 달걀껍질 분말을 소성을 통해 CaO로 변환한다면 비소 오염토양에 대한 안정화 효율이 크게 상승할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 본 방법은 고온 가공을 위한 에너지 투입 비용이 추가적으로 소모되는 만큼 비용을 고려하여 두 소재를 혼합하는 등의 방법을 향후 연구를 통해 규명할 필요성이 있다.

4. 결론

본 연구에서는 우리 생활 주변에서 대량으로 발생하는 굴껍질 및 달걀껍질 분말을 사용하여 비소로 오염된 토양의 안정화에 적용하였다. 토양은 5가 비소로 인공오염 시킨 후 파쇄한 굴껍질 및 달걀껍질을 토양 무게 대비 0%, 1%, 5% 수준으로 처리하였다. 처리 30일 후 토양을 채취하여 pH와 Ca함량 등을 분석하였으며, 1 N HCl, 0.1 N NaOH, 0.5 N H₂SO₄으로 추출을 실시한 후 ICP-OES로 토양의 비소 농도를 분석하여 무처리구(0%), 대조구(CaCO₃)와 비교하였다. pH와 Ca함량은 처리량이 늘어남에 따라 증가하는 것을 알 수 있었으며 이러한 결과를 통해 굴껍질과 달걀껍질이 토양의 질(Soil quality)향상에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 한편, 1 N HCl 추출결과 굴껍질과 달걀껍질 1%와 5% 처리 시 토양 내 비소의 농도가 유의성 있게 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 0.1 N NaOH 추출결과 Fe-As components가 달걀껍질 5% 처리구에서 유의성 있게 감소하는 것을 알 수 있었다. 0.5 N H₂SO₄추출결과에서도 토양 내 Ca-As components의 농도가 굴껍질과 달걀껍질 5% 처리 후 유의성 있게 감소하는 것으로 나타났다. 이들 결과를 종합해 볼 때 인공오염 시킨 비소가 Ca의 처리농도가 증가함에 따라 NaCaAsO₄·7.5H₂O를 형성하여 용출되는 비소의 농도를 감소시킨 것으로 판단된다. 그러나 상당수준의 비소용출농도 감소는 일어나지 않는 것으로 판단되었고 CaCO₃가 주성분인 굴껍질 및 달걀껍질의 직접적인 사용은 비소오염토양의 안정화에 적용하기에는 다소 부적합한 것으로 사료되었다. 향후 굴껍질 및 달걀껍질의 비소오염토양 적용 연구에서는 안정화 효율 향상을 위하여 소성과 같은 적절한 재가공 후 비소오염 토양에 투입하는 것이 적합할 것으로 판단되며 이와 함께 관련 연구가 필요한 것으로 판단된다.

KSEE

사 사

본 연구는 2008년 농업과학기술개발공동연구사업 “작물 재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안전성 평가”의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Mandal, B., K., and Suzuki, K. T., "Arsenic round the world: a review," *Talanta*, **58**(1), 201~235(2002).
2. Duker, A. A., Carranza, E. J. M., and Hale, M., "Arsenic geochemistry and health," *Environ. International*, **31**(5), 631~641(2005).
3. Le, X. C., "Arsenic Speciation in the Environment and Humans," *Environmental Chemistry of Arsenic*, Frankenberger, W. T.(Ed), Marcel Dekker, New York, pp. 95~116(2002).
4. Wang, S., and Mulligan, C. N., "Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant," *Appl. Geochem.*, **24**(5), 928~935(2009).
5. 서영진, 강윤주, 최정, 김준형, 박만, "소성된 Mg-Al layered double hydroxide에 의한 비소(V)의 흡착," 한국토양비료학회지, **41**(6), 369~373(2008).
6. 유경열, 옥용식, 양재의, "영가철(zerivalent iron)을 이용한 수용액 중 비소(V)의 불용화," 한국환경농학회지, **26**(3), 197~203(2007).
7. 유경열, 옥용식, 양재의, "수용액 중 영가 철의 비소흡착 및 반응기작 구명," 한국토양비료학회지, **39**(3), 157~162(2006).
8. Pokhrel, D., and Viraraghavan, T., "Biological filtration for removal of arsenic from drinking water," *J. Environ. Management*, **90**(5), 1956~1961(2009).
9. Smedley, P. L., and Kinniburgh, D. G., "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochem.*, **17**(5), 517~568(2002).
10. 이효민, 윤은경, 최시내, 박송자, 황경엽, 조성용, 김선태, "폐광산 지역의 비소오염에 대한 복원목표 설정," 한국토양환경학회지, **3**(2), 13~29(1998).
11. 김대연, 김정규, "비소(Arsenic)에 의한 토양 오염과 복원 기술," 생명자원연구, **12**, 103~118(2004).
12. Kim, H., Kim, D. J., Koo, J. H., Park, J. G., and Jang, Y. C., "Distribution and mobility of chromium, copper, and arsenic in soils collected near CCA-treated wood structures in Korea," *Sci. Total Environ.*, **374**(2-3), 273~281(2007).
13. 김태석, 김명진, "비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양세척에 의한 비소 제거," 대한환경공학회지, **30**(8), 808~816(2008).
14. 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, "토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원," 한국지하수토양환경학회지, **9**(4), 52~61(2004).
15. 이민희, 이정산, 차종철, 최정찬, 이정민, "토양 세척법과 석회를 첨가한 토양 안정화 공법을 이용한 폐광산 주변 비소 오염 토양 및 하천 퇴적토 복원," 자원환경지질, **37**(1), 121~131(2004).
16. Yang, J. E., Skousen, J. G., Ok, Y. S., Yoo, K. R., and Kim, H. J., "Reclamation of abandoned coal mine wastes using lime cake by-products in Korea," *Mine Water and the Environment*, **25**(4), 227~232(2006).
17. 옥용식, 김정규, 양재의, 김휘중, 유경열, 박창진, 정덕영, "중금속 오염토양의 식물정화 기술과 형질전환 식물의 이용에 관한 최근 연구동향," 한국토양비료학회지, **37**(6), 396~406(2004).
18. 옥용식, 김시현, 김대연, 이한나, 임수길, 김정규, "광산 인근 토양의 중금속 오염에 따른 식물정화기술의 적용성 탐색," 한국토양비료학회지, **36**(5), 323~332(2003).
19. 정구복, 김원일, 이종식, 김경민, "장기재배 시험에 의한 중금속 오염토양의 식물정화," 한국환경농학회지, **21**(1), 31~37(2002).
20. Lee, M., Lee, Y., Yang, M., Kim, J., and Wang, S., "Lime(CaO) and limestone(CaCO₃) treatment as the stabilization process for contaminated farm land soil around abandoned mine, Korea," *Econ. Geol.*, **41**(2), 201~210(2008).
21. Moon, D. H., Dermatas, D., and Menounou, N., "Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils," *Sci. Total Environ.*, **330**(1-3), 171~185(2004).
22. Kumpiene, J., Lagerkvist, L., and Maurice, C., "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review," *Waste Management*, **28**(1), 215~225(2008).
23. Ok, Y. S., and Kim, J. G., "Enhancement of cadmium phytoextraction from contaminated soils with *Artemisia princeps* var. *orientalis*," *J. Appl. Sci.*, **7**(2), 263~268(2007).
24. Ok, Y. S., Lee, H., and Kim, J. G., "Enhanced uptake of cadmium by native plants (*Artemisia princeps* var. *orientalis*) using ethylenediamine tetraacetic acid," *J. Biol. Sci.*, **7**(4), 681~684(2007).
25. 옥용식, 임정은, 양재의, "굴껍질을 이용한 중금속 오염 토양 처리 방법 및 토양 처리제," 10-2008-0086187. 특허청, 대한민국(2008).
26. 옥용식, 임정은, 양재의, "달걀껍질 분말을 이용한 중금속 오염토양의 안정화 방법," 10-2008-0086296. 특허청, 대한민국(2008).

27. Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I. H., and Grubb, D. G., "Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization / solidification(S/S) of arsenic contaminated soils," *J. Hazard. Mater.*, **159**(2-3), 512~518(2008).
28. Wang, S., Ang, H. H., and Tade, M. O., "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes," *Chemosphere*, **72**(11), 1621~1635(2008).
29. 양재의, 문덕현, 옥용식, "중금속 오염토양의 안정화 기술," *광해방지기술*, **2**(2), 121~142(2008).
30. Yoon, G. L., Kim, B. T., Kim, B. O., and Han, S. H., "Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell," *Waste Management*, **23**(9), 825~834(2003).
31. 이병호, 이봉현, 박홍재, 김우성, "달걀껍질을 재활용한 탈황제의 제조에 관한 연구," *한국환경과학회지*, **7**(5), 693~696 (1998).
32. 허재영, 이기상, 윤한대, 굴 껍질의 농업적 활용기술 개발에 관한 연구 2년차 완결보고서. p.7. 농촌진흥청(2009).
33. 농림수산식품부, 주요 축산물 소비량 통계(2006).
34. 조용범, "달걀의 구조와 영양적 특성을 이용한 조리가공 방법에 관한 연구," *한국조리학회지*, **1**(0), 165~180(1995).
35. 신남철, 문종익, 성낙창, "산성토양개량제로서의 폐각의 사용효과," *한국폐기물학회지*, **17**(6), 774~780(2000).
36. 전대영, 이경심, 신현무, 오광중, "폐슬러지와 폐굴껍질의 중금속 흡착 특성," *한국환경과학회지*, **15**(11), 1053~1059(2006).
37. 김문평, 한종대, "굴껍질을 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **19**(1), 97~110(1997).
38. Oke, I. A., Olarinoye, N. O., and Adewusi, S. R. A., "Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell," *Adsorption*, **14**(1), 73~83(2008).
39. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., and Chung, D. Y., "Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-cement mixture," *J. Hazard. Mater.*, **147**(1), 91~96 (2007).
40. Park, H. J., Jeong, S. W., Yang, J. K., Kim, B. G., and Lee, S. M., "Removal of heavy metals using waste eggshell," *J. Environ. Sci.*, **19**(12), 1436~1441(2007).
41. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., and Velan, M., "Removal of recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column," *Miner. Eng.*, **18**(5), 545~547(2005).
42. 정대일, 정선주, 김인식, 최영하, 류정숙, 이용균, 최순규, "달걀껍질(생, 삶은)의 수처리에 관한 연구," *동아대학교 환경문제연구소 연구보고*, **22**(2), 101~110(1999).
43. 박홍재, 이봉현, "폐 제첩과 굴 폐각의 재활용에 관한 기초 연구," *한국폐기물학회지*, **18**(4), 319~325(2001).
44. 농업과학기술원, 토양 및 식물체 분석법(2000).
45. 한국토양정보시스템, <http://asis.rda.go.kr>, July(2009).
46. Ok, Y. S., Lee, H., Jung, J., Song, H., Chung, N., Lim, S., and Kim, J. G., "Chemical characterization and bioavailability of cadmium in artificially and naturally contaminated soils," *J. Appl. Biol. Chem.*, **47**(3), 143~146(2004).
47. ISO, Soil quality, Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11466(1995).
48. 환경부(MOE), 토양오염공정시험방법, 도서출판 동화기술 (2007).
49. Johnston, S. E., and Barnard, W. M., "Comparative effectiveness of fourteen solution for extracting arsenic from four western New York soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**(2), 304~308(1979).
50. SAS, SAS user's guide, version 9.1., SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA(2004).
51. 강순국, 김영재, "석회석-SO₂반응에 대한 XRD 해석," *대한환경공학회지*, **17**(8), 799~810(1995).
52. Wu, Y., Versteeg, R., Slater, L., and LaBrecque, D., "Calcite precipitation dominates the electrical signatures of zero valent iron columns under simulated field conditions," *J. Contam. Hydro.*, **106**(3-4), 131~143(2009).
53. 이주영, 이창훈, 윤영상, 하병연, 장병춘, 이기상, 이도경, 김필주, "굴 폐화석 비료가 배추 수량 및 토양 특성에 미치는 효과," *한국토양비료학회지*, **38**(5), 274~280(2005).
54. 이영한, 김종균, 이한생, 조주식, 하호성, "폐각, 석탄회 및 석고 사용이 벼 수량과 미질에 미치는 영향," *한국토양비료학회지*, **30**(3), 242~247(1997).
55. Shiowatana, J., McLaren, R. G., Chanmekha, N., and Samphao, A., "Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method," *J. Environ. Qual.*, **30**(6), 1940~1949(2001).
56. Hartley, W., Dickinson, N. M., Clemente, R., French, C., Pearce, T. G., Sparke, S., and Lepp, N. W., "Arsenic stability and mobilization in soil at an amenity grassland

- overlying chemical waste (St. Helens, UK),” *Environ. Pollut.*, **157**(3), 847~856(2009).
57. Camacho, J., Wee, H. Y., Kramer, T. A., and Autenrieth, R., “Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition,” *J. Hazard. Mater.*, **165**(1-3), 599~603(2009).
58. Wikipedia Home Page, <http://en.wikipedia.org/wiki/calccination>, July(2009).